

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/92373 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 77/388**, C08L 83/08, A61K 6/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06140

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 2001 (30.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 26 857.9 31. Mai 2000 (31.05.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): 3M ESPE AG [DE/DE]; ESPE Platz, 82229 Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NOWAK, Reinhold [DE/DE]; Am Herrnacker 5, 82276 Adelshofen (DE). ZECH, Joachim [DE/DE]; Kolpingstrasse 61c, 86916 Kaufering (DE). BISSINGER, Peter [DE/DE]; Vorhölzestr. 10, 86911 Diessen (DE). WANEK, Erich [DE/DE]; Eschenstrasse 15, 86916 Kaufering (DE). ECKHARDT, Gunther [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, 82346 Frieding (DE). LECHNER, Günther [DE/DE]; Am Teilsrain 3, 82237 Wörthsee (DE).

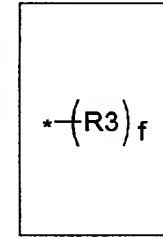
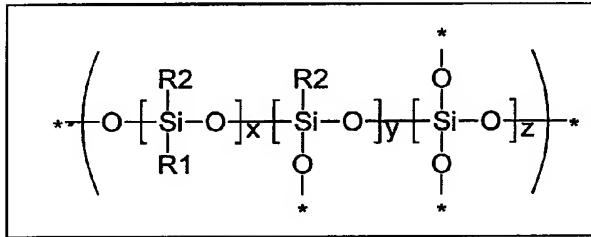
(74) Gemeinsamer Vertreter: 3M ESPE AG; ESPE Platz, 82229 Seefeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,

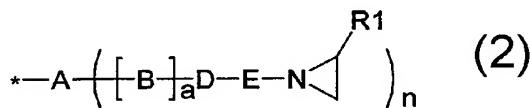
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AZIRIDINOSILICONES AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: AZIRIDINOSILIKONE UND DEREN VERWENDUNG



(1)



(2)

WO 01/92373 A1 **(57) Abstract:** The invention relates to arizidinosilicones of the general formula (1), wherein R1 represents H, C₁-C₁₂ alkyl, C₂-C₁₂ alkenyl, C₂-C₁₂ alkinyl, C₇-C₁₅ alkaryl, C₇-C₁₅ aralkyl, C₃-C₁₂ cycloalkyl and these groups can be substituted with Cl or F partially, completely or in a mixed manner and/or may contain 0 to 5 heteroatoms selected from O, N, S, R2 represents a group of the selection of R1 and/or R4, and R3 represents SiR1₃ or SiR1₂R4, wherein R4 represents (2), and A represents an (n+1) radical saturated, unsaturated or aromatic, linear, branched or cyclic hydrocarbon group that may contain 0 to 5 heteroatoms selected from O, N, S and that comprises 1 to 18 carbon atoms, B is selected from O, S, NR1, D is selected from C(O)O, C(O)NR1, C(O), C(O)C(O), C(O)(CH₂)_mC(O), C(S)NR1, CH₂, E represents a diradical saturated or unsaturated, linear, branched or cyclic hydrocarbon group that may contain 0 to 5 heteroatoms selected from O, N, S and that comprises 0 to 18 carbon atoms, a is 0 or 1, f is an integer from 2 to 1000, n, m is an integer from 1 to 10, and x, y, z each represents 0 or an integer, the sum of which should range between 1 and 10000, with the proviso that, if x is larger 0, y or z is smaller or equal x, preferably smaller or equal 0.05 times x, and especially preferred 0.02 times x. The invention also relates to the use of the inventive arizidinosilicones.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Aziridinosilikone der allgemeinen Formel (1), wobei R1 =C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkinyl, C₇-C₁₅-Alkaryl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl bedeutet und diese Reste teilweise, ganz oder gemischt mit Cl oder F substituiert sein können und/oder 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten können, R2 = ein Rest aus der Auswahl R1 und/oder R4 bedeutet, und R3 = SIR1₃ oder SIR1₂R4, mit R4 = Formel (2) und A = ein (n+1)-fach radikalischer gesättigter, ungesättigter oder aromatischer, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten kann und 1 bis 18 Kohlenstoffatome umfasst, B = ausgewählt aus der Gruppe O, S, NR1, D = ausgewählt aus der Gruppe C(O)O, C(O)NR1, C(O), C(O)C(O), C(O)(CH₂)_m(C(O), C(S)NR1, CH₂, E = ein 2-fach radikalischer gesättigter oder ungesättigter, linearer, verweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten kann und 0 bis 18 Kohlenstoffatome umfasst, a = 0 oder 1, f = eine ganze Zahl von 2 bis 1000, n, m = eine ganze Zahl von 1 bis 10, sowie y, y, z jeweils entweder 0 oder ganze Zahlen darstellen, deren Summe zwischen 1 und 10.000 liegen soll, mit den Einschränkungen, daß, wenn x größer 0 ist, y oder z kleiner oder gleich x sind, bevorzugt kleiner oder gleich 0.05 mal x und besonders bevorzugt 0.02 mal x sein soll; sowie deren Verwendung.

- 1 -

Aziridinosilikone und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Aziridinosilikone sowie deren Verwendung, insbesondere in dentalen Zubereitungen.

5

Unter Aziridinosilikonen im Sinne dieser Erfindung sind ölige oder harzartige polymere Siloxane gemeint, die mit Aziridinogruppen funktionalisiert sind (analog der Bezeichnung „Vinyl- oder Hydrido-Silikonöle“ in A. Tomanek, Silicone & Technik, Hanser 1990, S. 37).

10

Hochpräzise elastische Abformmaterialien, die sich durch hohe Abformgenauigkeit, hohe Formbeständigkeit und gute Detailwiedergabe auszeichnen, sind beispielsweise Materialien auf der Basis von Agar-Agar, Polysulfiden, Polyethern oder additionsvernetzenden Silikonen.

15

Bei den additionsvernetzenden Silikonabformmaterialien wird die Härtung durch Reaktion eines Polysiloxans mit Vinylendgruppen mit einem Polysiloxan mit Si-H-Gruppen mittels Platinkatalysatoren erreicht. Die so erhaltenen Abdrücke zeichnen sich durch sehr gute elastische Eigenschaften und hohe Lagerbeständigkeiten aus.

20

Nachteilig bei diesen Materialien ist schon immer die geringe Hydrophilie gewesen, die zu geringer Zeichnungsschärfe aufgrund eines schlechten Anfließvermögens führt.

30

Zur Verbesserung des hydrophilen Verhaltens von Silikonabdruckmaterialien werden den additionsvernetzenden Silikonabdruckmaterialien hydrophilierende Zusätze hinzu gefügt. Die so erzielte bessere Benetzbarkeit ist jedoch auch mit einer erhöhten Wasseraufnahme beim Kontakt mit feuchten Medien verbunden, was eine verschlechterte Dimensionsstabilität und verstärkte Wasserstoffentwicklung zur Folge haben kann.

- 2 -

Bei den reinen Polyethermaterialien werden aziridinhaltige Substanzen polymerisiert, wie sie in den US-A-34 53 242 und 40 93 555 oder auch in der DE-A-43 06 997 beschrieben sind. Zur Initiierung der Polymerisation sind beispielsweise die aus der US-A-41 67 618 bekannten Sulfoniumsalze gut geeignet. So hergestellte

5 Polyetherabformmaterialien weisen natürliche hydrophile Eigenschaften auf.

Es gab verschiedene Ansätze, die hydrophilen Eigenschaften der Polyether mit den guten elastischen Eigenschaften der Silikone zu kombinieren:

10 In der DE-A-37 41 575, DE-A-40 19 249, DE-A-40 10 281 sowie in der DE-A-38 38 587 sind Massen auf der Basis einer platinkatalysierten Additionsreaktion einer Si-H-Komponente mit einem ungesättigten Polyether beschrieben. Der ungesättigte Polyether ist im Gegensatz zu additionsvernetzenden Silikonen in der Regel der Hauptbestandteil, welcher der Matrix eine hydrophile Charakteristik verleiht.

15 In der DE-A-40 19 249 sind härtbare Massen beschrieben, die neben ungesättigten Polyethern mit endständigen Alkenylresten auch die Umsetzungsprodukte solcher substituierter Polyether mit Oligosiloxanen mit mindestens zwei Si-H-Gruppen im Molekül sowie Platinkatalysatoren als Hauptbestandteile enthalten.

20 Zur Erlangung ausreichender Lagerfähigkeit ist es notwendig, die reaktiven Bestandteile räumlich voneinander zu trennen. Hierbei können die Si-H-Verbindung und der für eine Aushärtung bei Raumtemperatur erforderliche Platinkatalysator nicht in einer Paste vereinigt werden, da es zur Zersetzung der Si-H-Verbindung 25 kommt.

30 Im Zuge einer Lagerung über einen Zeitraum von mehreren Wochen bis Monaten zeigt sich jedoch das Problem, dass auch eine Katalysatorkomponente, bei der der Platinkatalysator mit dem ungesättigten Polyether zusammen vorliegt, eine nicht befriedigende Lagerstabilität aufweist.

Für den Zahnarzt oder den Techniker besteht allerdings die Notwendigkeit, eine Abformmasse zur Verfügung zu haben, die lagerfähig ist und deren Anwendbarkeit über einen Zeitraum von mehreren Monaten bis Jahren gewährleistet ist.

5 In DE-A-40 10 281 wird daher ein Zusatz von Antioxidantien zur Erhöhung der Lagerstabilität vorgeschlagen. Jedoch wird auch dadurch nur eine nicht zufriedenstellende Langzeit-Lagerstabilität erreicht.

In der DE-A-197 19 438 werden additionsvernetzende Polyether-Abformmaterialien 10 beschrieben, die sich durch eine gute Lagerstabilität der Katalysatorkomponente sowie der Basiskomponente als auch der ausgehärteten Dentalmasse auszeichnen. Nachteilig an diesen Dentalmassen ist das niedrige Niveau der mechanischen Eigenschaften, so dass sie nur eingeschränkt für die dentale Abformung einsetzbar sind.

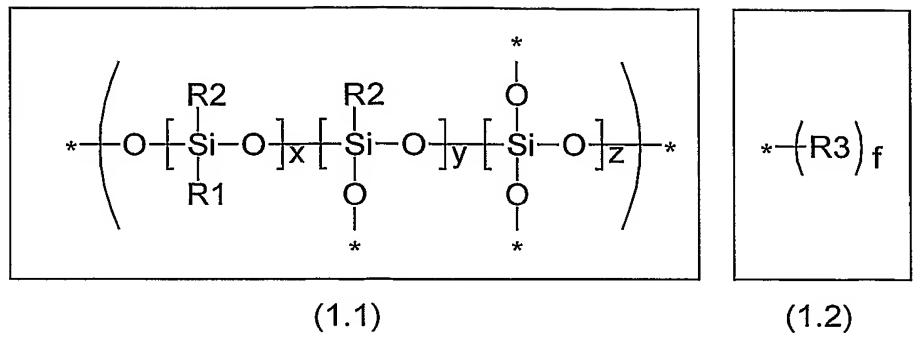
15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, härtbare Massen bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch N-Alkylaziridinosilikone als Basis für die 20 Herstellung von Dentalmassen, wie sie in den Ansprüchen beschrieben sind.

Die Einzelkomponenten der daraus hergestellten Massen weisen eine gute Lagerbeständigkeit auf. Beispielsweise wird bei der Verwendung als Dentalmassen eine hohe Abformgenauigkeit erzielt. Im ausgehärteten Zustand zeichnen sich diese 25 durch gute mechanische Eigenschaften aus.

Die erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinosilikone haben die nachfolgend dargestellte allgemeine Struktur nach Formel (1):

- 4 -



wobei:

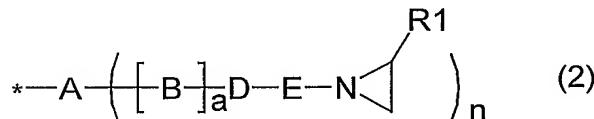
R1 = H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkynyl, C₇-C₁₅-Alkaryl, C₇-C₁₅-Aralkyl,

5 C₃-C₁₂-Cycloalkyl bedeutet und diese Reste teilweise, ganz oder gemischt mit Cl oder F substituiert sein können und/oder 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten können und bevorzugt H, Methyl, Ethyl, Ethenyl, Propenyl, Phenyl, Tollyl, 2-Ethylphenyl, Cyclohexenyl verwendet werden,

R2 = ein Rest aus der Auswahl R1 und/oder R4 bedeutet, und

10 R3 = SiR₁₃ oder SiR₁₂R4,

mit R4 =



und

15 A = ein (n+1)-fach radikalischer gesättigter, ungesättigter oder aromatischer, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten kann und 1 bis 18 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatome umfasst,

20 B = ausgewählt aus der Gruppe O, S, NR1,

D = ausgewählt aus der Gruppe C(O)O, C(O)NR1, C(O), C(O)C(O), C(O)(CH₂)_m(C(O), C(S)NR1, CH₂,

E = ein 2-fach radikalischer gesättigter oder ungesättigter, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5

- 5 -

Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten kann und 0 bis 18 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatome umfasst,

a = 0 oder 1,

f = eine ganze Zahl von 2 bis 1000, bevorzugt 2 bis 100, besonders bevorzugt 2 bis 50,

5

n, m = eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3,

sowie

10 x, y, z jeweils entweder 0 oder ganze Zahlen darstellen, deren Summe zwischen 1 und 10.000, bevorzugt zwischen 1 und 1.000 und besonders bevorzugt zwischen 10 und 500 liegen soll, wobei die mittlere Molmasse M_n der Produkte bevorzugt zwischen 500 und 50.000 und besonders bevorzugt zwischen 1.000 und 20.000 liegen kann,

15

mit den Einschränkungen, dass, wenn x größer 0 ist, y oder z kleiner oder gleich x sind, bevorzugt kleiner oder gleich 0,05 mal x und besonders bevorzugt 0,02 mal x sein soll.

20 Das Symbol „*“ in der Formel (1.2) bedeutet, dass die so markierte Valenz mit den mit „*“ markierten Positionen des Fragments (1.1) verknüpft wird.

Von den jeweils x Resten von R2 können bis zu 0,5 mal x Reste R4 bedeuten, die anderen bedeuten R1.

25

Im Fall von $y + z = 0$ liegen lineare Polysiloxane, im Fall von $y + z > 0$ verzweigte Polysiloxane vor, wobei Formel (1) insofern zu verstehen ist, als das Polymer in diesem Falle sowohl D-, als auch T- und / oder Q-Einheiten im Sinne der Silikon-Nomenklatur enthalten kann, die im Molekül an beliebiger Stelle stehen können und an den Anknüpfungspunkten der T- und Q-Einheiten beliebig lange D-Ketten aufweisen, deren summarische Länge x D-Einheiten beträgt.

30

- 6 -

Jede Nennung des Restes R1 bedeutet lediglich die Entnahme aus der unter R1 getroffenen Auswahl, verschiedene Nennungen können an jedem unterschiedlichen Substitutionspunkt und auch an jeder Wiederholungseinheit einer polymeren Formel, unterschiedliche Reste R1 bedeuten. Das bedeutet, dass mit der 5 Struktureinheit -(SiOR1R2)_x- sowohl Homopolymere mit einem definierten R1 und R2 als auch Copolymeren von Silikonen unterschiedlicher Reste R1 und R2 gemeint sind, wobei x jedoch die Anzahl aller damit umfassten Siliciumatome ohne Ansehen der getroffenen Auswahl an Resten R1 und R2 bedeutet. Analoges gilt sinngemäß auch für den Faktor -(SiR2(O*))_y- und den Rest R3.

10

Im allgemeinen sind keine polymereinheitlichen Polysiloxan-Grundketten vorhanden. In Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren kann die Polydispersität (\bar{M}_w/\bar{M}_n) 1,1 bis 20 und bevorzugt 1,2 bis 10 betragen.

15

Die erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinosilikone besitzen Molmassen im Bereich von 500 bis 50.000 g/Mol, bevorzugt von 1.000 bis 30.000 g/Mol und besonders bevorzugt im Bereich von 3.000 bis 20.000 g/Mol. Sie besitzen mindestens eine und bis zu zehn N-Alkylaziridinogruppen im Molekül.

20

Zur Einstellung der jeweils gewünschten Netzwerkstruktur können die verwendeten N-Alkylaziridinosilikone stark unterschiedliche Aziridinoäquivalentmassen besitzen, wobei der Bereich von 250 bis 25.000 g/Äquivalent und besonders von 400 bis 10.000 g/Äquivalent bevorzugt ist.

25

Bevorzugte Beispiele für die erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinosilikone sind solche, die durch Kombination von bevorzugten Vertretern der Formel (1) und Formel (2) im Sinne der allgemeinen Formeln erhalten werden.

30

Die Anknüpfung von Vertretern von Formel (2) an solche von Formel (1) wird häufig mittels Hydrosilylierungsreaktion bewerkstelligt. Diese führt wie dem Fachmann bekannt ist (Bogdan Marciniec „Comprehensive Handbook on Hydrosilylation“) im

- 7 -

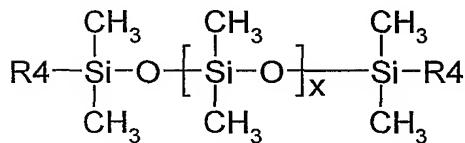
allgemeinen zu Gemischen des α - und β -Adduktes. Bei allen Formelbeispielen wird das β -Addukt gezeigt, wobei jedoch auch immer das α -Addukt mit umfasst sei.

Bevorzugte Vertreter der Formel (1) sind aus der Gruppe lineare Siloxane,

5 kammartige Silikone, T-verzweigte Siloxane sowie MQ-Silikon-Harze entnommen.
Bevorzugte Vertreter dieser einzelnen Gruppen sind:

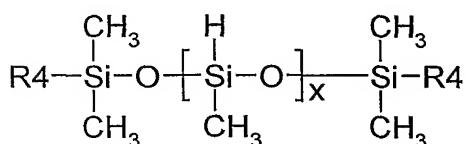
- Lineare Siloxane

10 Gemeint sind für die folgenden Formeln der endständig aziridino-funktionalisierten Silikone auch alle Copolymeren mit Dimethylsiloxan.



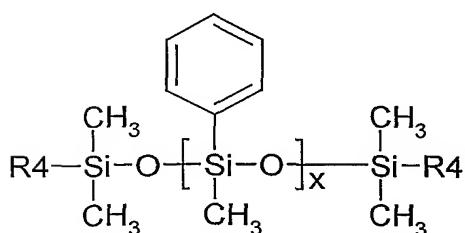
aus: R1 = Methyl, R2 = R1, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4

15 (R4 siehe Formel (2)), y, z = 0, f = 2



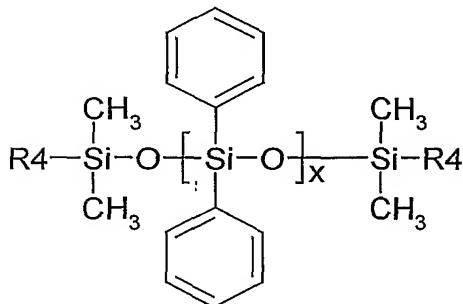
aus: R1 = Methyl, R2 = H, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4

20 (R4 siehe Formel (2)), y, z = 0, f = 2



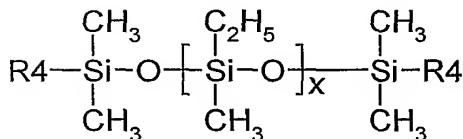
- 8 -

aus: R1 = Methyl, Phenyl, R2 = R1, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4
 (R4 siehe Formel (2)), y, z = 0, f = 2



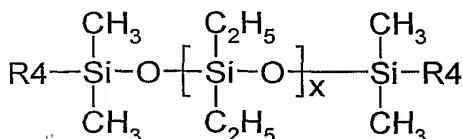
5

aus: R1 = Methyl, Phenyl, R2 = R1, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4
 (R4 siehe Formel (2)), y, z = 0, f = 2



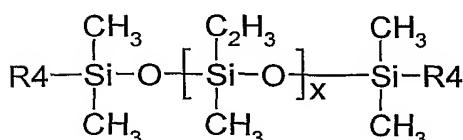
10

aus: R1 = Methyl, Ethyl, R2 = R1, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4
 (R4 siehe Formel (2)), y, z = 0, f = 2



15

aus: R1 = Methyl, Ethyl, R2 = R1, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4
 (R4 siehe Formel (2)), y, z = 0, f = 2

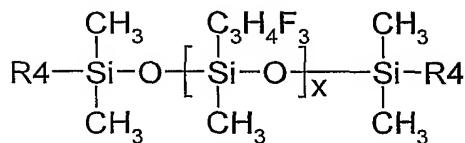


20

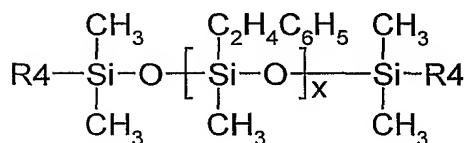
aus: R1 = Methyl, Vinyl, R2 = R1, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4

- 9 -

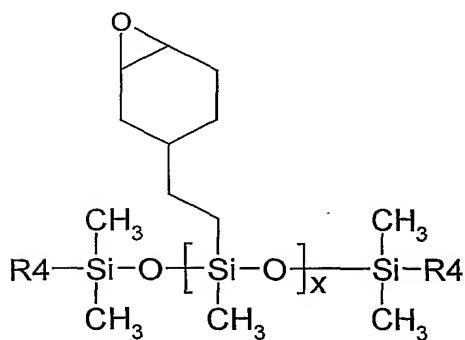
(R4 siehe Formel (2)), y, z = 0, f = 2



5 aus: R1 = Methyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, R2 = R1, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4
 (R4 siehe Formel (2)), y, z = 0, f = 2



10 aus: R1 = Methyl, Phenylethylene, R2 = R1, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4
 (R4 siehe Formel (2)), y, z = 0, f = 2



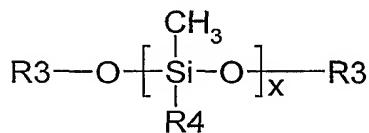
15 aus: R1 = Methyl, Epoxycyclohexylethylene, R2 = R1, x = 0 bis 500,
 R3 = SiMe₂R4, (R4 siehe Formel (2)), y, z = 0, f = 2

- Kammartige Silikone

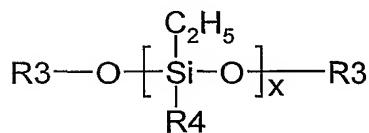
20 Gemeint sind für die folgenden Formeln der seitenständig aziridino-funktionalisierten Silikone auch alle Copolymeren mit Dimethylsiloxan, wobei sich

- 10 -

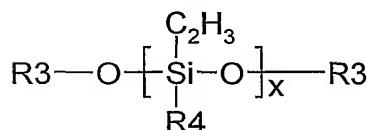
die Zahl x der funktionalisierten Siloxaneinheiten dabei um den Anteil der Dimethylsiloxaneinheiten reduziert.



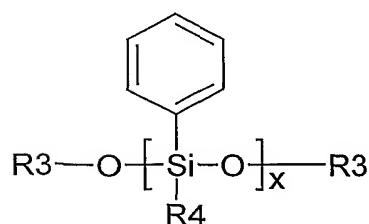
5 aus: R1 = Methyl, R2 = R4, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4 (R4 siehe Formel (2))
oder SiR1₃ (R1 = Methyl); y, z = 0, f = 1 bis 100



10 aus: R1 = Ethyl, R2 = R4, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4 (R4 siehe Formel (2))
oder SiR1₃ (R1 = Methyl); y, z = 0, f = 1 bis 100



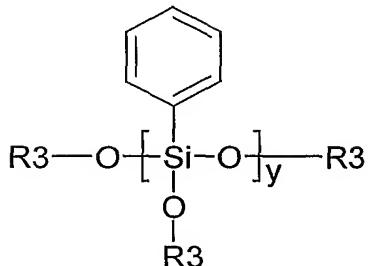
15 aus: R1 = Vinyl, R2 = R4, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4 (R4 siehe Formel (2))
oder SiR1₃ (R1 = Methyl); y, z = 0, f = 1 bis 100



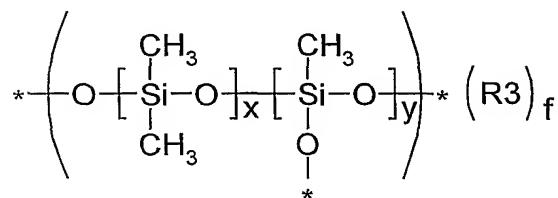
aus: R1 = Phenyl, R2 = R4, x = 0 bis 500, R3 = SiMe₂R4 (R4 siehe Formel (2))
oder SiR1₃ (R1 = Methyl), y, z = 0, f = 1 bis 100

- 11 -

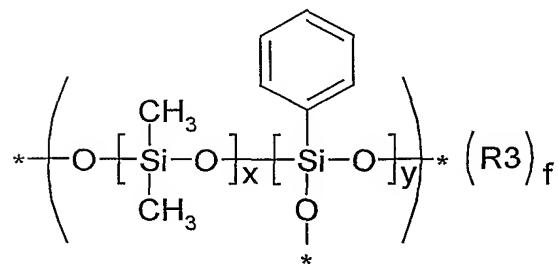
- T-verzweigte Siloxane



aus: R1 = Methyl, R2 = R4, x = 0 , R3 = SiMe₂R4 (R4 siehe Formel (2)) oder
 5 SiR₁₃ (R1 = Methyl); y = 1 - 500, z = 0, f = 1 bis 100



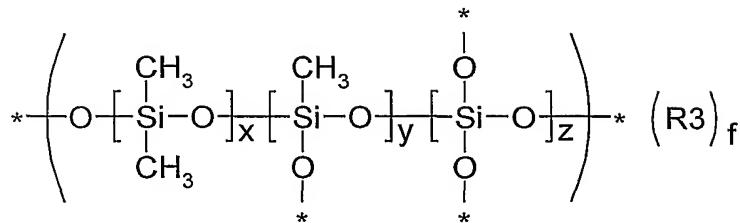
aus: R1 = Methyl, R2 = R1, x = 0 - 500, y = 1 - 25; R3 = SiMe₂R4
 10 (R4 siehe Formel (2)) oder SiR₁₃ (R1 = Methyl); z = 0, f = 1 bis 100



aus: R1 = Methyl, R2 = Phenyl, x = 0 - 500, y = 1 - 25; R3 = SiMe₂R4
 15 (R4 siehe Formel (2)) oder SiR₁₃ (R1 = Methyl); z = 0, f = 1 bis 100

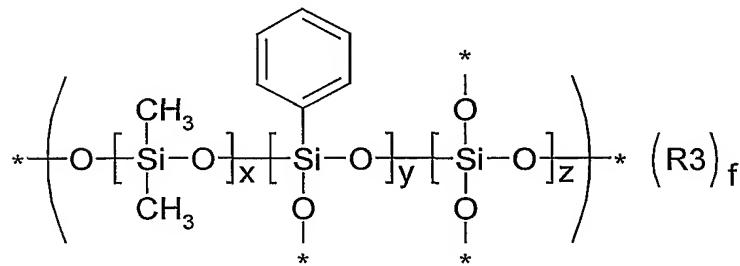
- MQ-Silikon-Harze

- 12 -



aus: R1 = Methyl, R2 = R1, x = 0 bis 500, y = 0 bis 25; z = 1 bis 25; R3 = SiMe₂R4 (R4 siehe Formel (2)) oder SiR₁₃ (R1 = Methyl); f = 1 bis 100

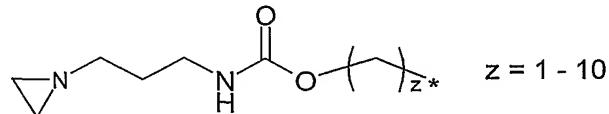
5



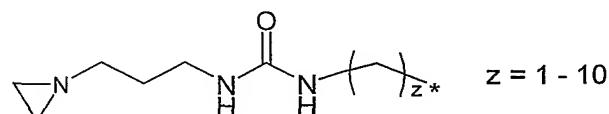
aus: R1 = Methyl, R2 = Phenyl, x = 0 bis 500, y = 0 bis 25; z = 1 bis 25; R3 = SiMe₂R4 (R4 siehe Formel (2)) oder SiR₁₃ (R1 = Methyl); f = 1 bis 100

10

Bevorzugte Vertreter der Formel (2) sind, wobei neben den N-Alkyl-ethylenimin-Derivaten auch die N-Alkyl-propylenimin-Derivate gemeint sind:



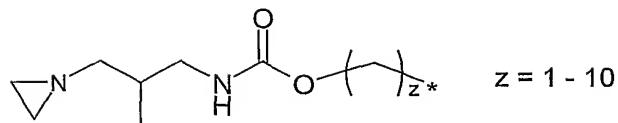
15 aus: A = (CH₂)_z; B = O; D = C(O)NR1 (mit R1 = H); E = 1,3-propandiyl; a = 1; n = 1



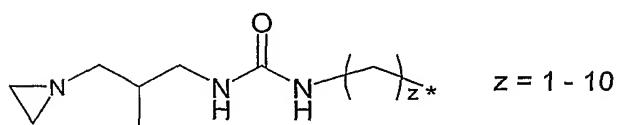
aus: A = (CH₂)_z; B = NH; D = C(O)NR1 (mit R1 = H); E = 1,3-propandiyl;

- 13 -

a = 1; n = 1

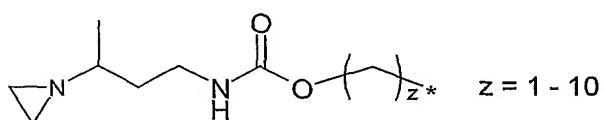
aus: A = $(CH_2)_z$; B = O; D = C(O)NR1 (mit R1 = H);

5 E = 2-methyl-1,3-propadiyl; a = 1; n = 1

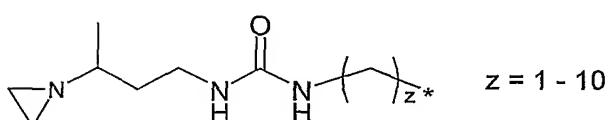
aus: A = $(CH_2)_z$; B = NH; D = C(O)NR1 (mit R1 = H);

E = 2-methyl-1,3-propadiyl; a = 1; n = 1

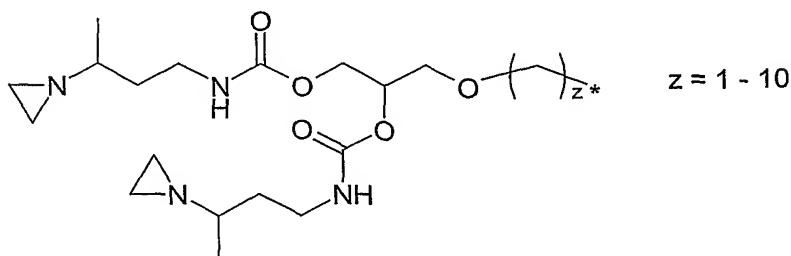
10

aus: A = $(CH_2)_z$; B = O; D = C(O)NR1 (mit R1 = H); E = 1,3-butadiyl; a = 1; n = 1

15

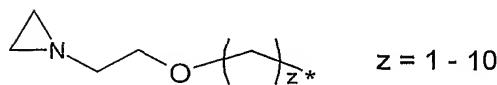
aus: A = $(CH_2)_z$; B = NR1 (R1 = H); D = C(O)NR1 (mit R1 = H);

E = 1,3-butadiyl; a = 1; n = 1

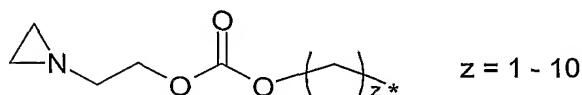


- 14 -

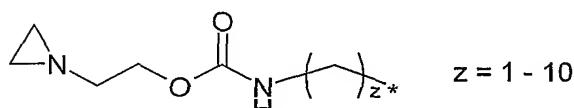
aus: A = 3-oxa-heptan-1,2,7-triyl (für z=3); B = O; D = C(O)NR1 (mit R1 = H);
 E = 1,3-butandiyl; a = 1; n = 2



5 aus: A = $(CH_2)_z$; B = O; D = CH_2 ; E = methandiyl; a = 1; n = 1



aus: A = $(CH_2)_z$; B = O; D = C(O)O; E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

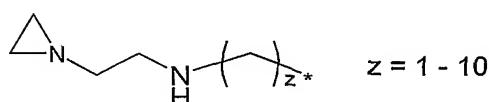


10 aus: A = $(CH_2)_z$; B = O; D = C(O)O; E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

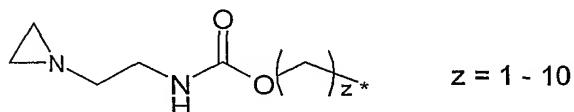


aus: A = $(CH_2)_{z+1}$; D = CH_2 ; E = CH_2 ; a = 0; n = 1

15

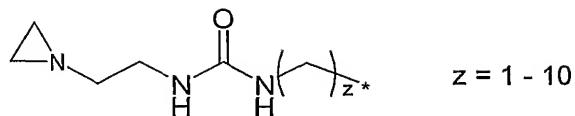


aus: A = $(CH_2)_z$; B = NH; D = CH_2 ; E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

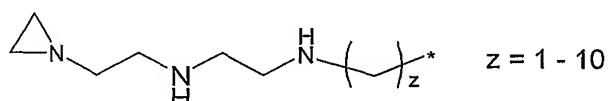


20 aus: A = $(CH_2)_z$; B = NH; D = C(O)O; E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

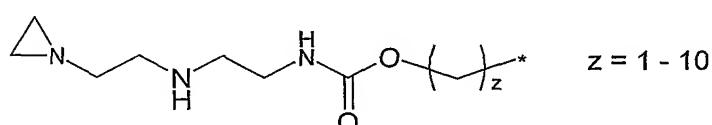
- 15 -



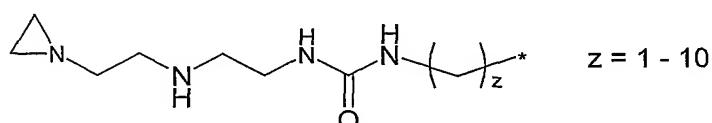
aus: A = $(CH_2)_z$; B = NH; D = C(O)NH; E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1



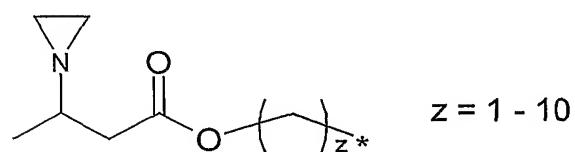
aus: A = $(CH_2)_z$; B = NH; D = CH_2 ; E = 2-aza-1,4-butandiyl; a = 1; n = 1



aus: A = $(CH_2)_z$; B = NH; D = C(O)O; E = 2-aza-1,4-butandiyl; a = 1; n = 1

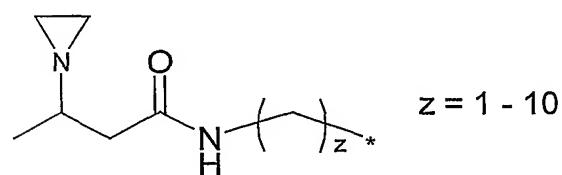


aus: A = $(CH_2)_z$; B = NH; D = C(O)NH; E = 2-aza-1,4-butadiyl; a = 1; n = 1



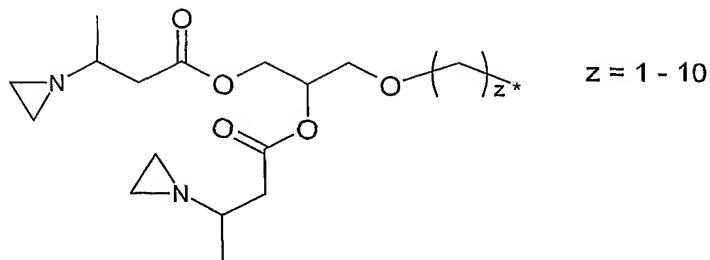
aus: A = $(CH_2)_z$; B = O; D = C(O); E = 2-methyl-1,2-propandiyl; a = 1; n = 1

15

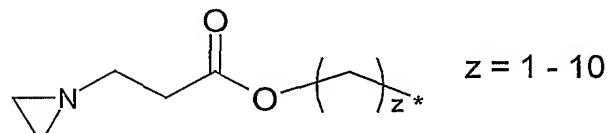


aus: A = $(CH_2)_z$; B = NH; D = C(O); E = 2-methyl-1,2-propandiyl; a = 1; n = 1

- 16 -

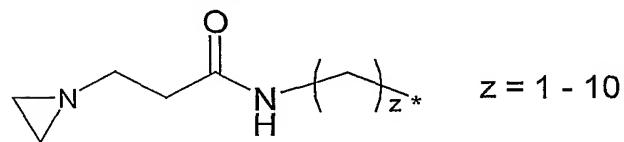


aus: A = 3-oxa-heptan-1,2,7-triyl; B = O; D = C(O);
 E = 2-methyl-1,2-propandiyl; a = 1; n = 2

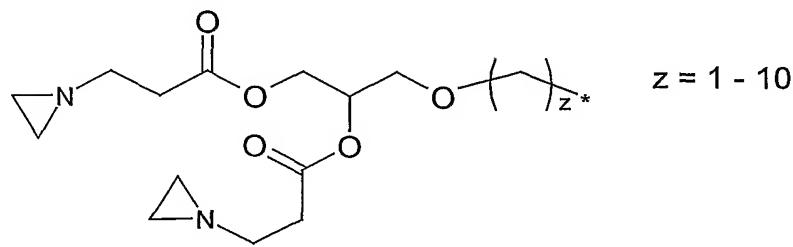


5

aus: A = $(\text{CH}_2)_z$; B = O; D = C(O); E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

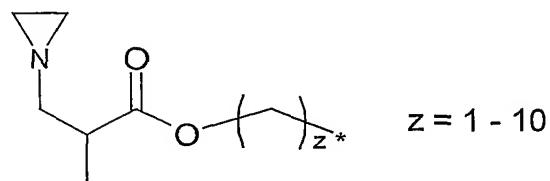


aus: A = $(\text{CH}_2)_z$; B = NH; D = C(O); E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1



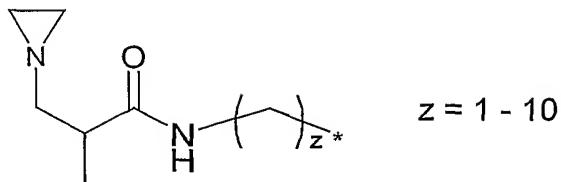
10

aus: A = 3-oxa-heptan-1,2,7-triyl; B = O; D = C(O); E = 1,2-ethandiyl;
 a = 1; n = 2

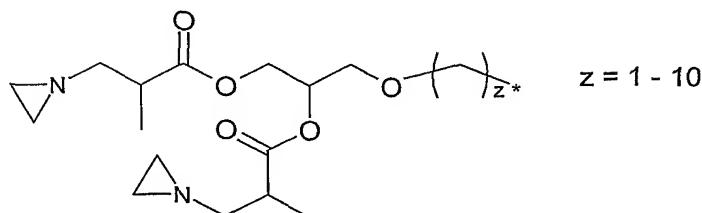


15

aus: A = $(\text{CH}_2)_z$; B = O; D = C(O); E = 1-methyl-1,2-propandiyl; a = 1; n = 1



aus: A = $(CH_2)_z$; B = NH; D = C(O); E = 1-methyl-1,2-propadiyl; a = 1; n = 1



5

aus: A = 3-oxa-heptan-1,2,7-triyl; B = O; D = C(O);
E = 1,-methyl-1,2-propadiyl; a = 1; n = 2

Prinzipiell wird bei der Herstellung der erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinosilikone
10 so verfahren, dass ein käuflich erhältliches funktionalisiertes Polysiloxan in einem oder mehreren Schritten zum Aziridinosilikon umgesetzt wird. Statt die käuflich erhältlichen funktionalisierten Polysiloxane als solche einzusetzen, können diese auch in sich, als Mischung und/oder als Mischung mit Silikonrohstoffen durch Äquilibrierung, Polymerisation, Copolymerisation, Depolymerisation etc. in
15 bekannter Art (siehe P. Kochs in Houben-Weyl Bd. E20 S. 2219 ff.) verändert und erst danach zum Aziridinosilikon funktionalisiert werden. Eine Vielzahl von Vertretern solcher funktionalisierten Silikonöle können zum Beispiel im Katalog „Reactive Silicones“ der Firma Gelest gefunden werden. Sie können jedoch auch nach literaturbekannten Vorschriften selbst hergestellt werden (H. R. Kricheldorf
20 (Ed.) „Silicon in Polymer Synthesis“ Springer 1996, Chapt. 3). Besonders geeignet zur Funktionalisierung sind Hydrido-, Acryl-, Methacryl-, Vinyl-, Hydroxyalkyl- und Aminoalkyl-funktionalisierte Siloxane.

Daraus können beispielsweise über Chloroxalate oder Chlorformiate
25 Aziridinosilikone hergestellt werden, wobei in manchen Fällen aus den

Chloroxalaten oder -formiaten intermediär aktivierte Amide, wie Imidazolide hergestellt werden. Als Aziridinokomponente kommen beispielsweise Aziridinoethanol (Acros) oder andere hydroxy- oder aminofunktionelle Aziridinoverbindungen in Frage. Ein anderer Weg besteht darin, Aziridin an 5 aktivierte Doppelbindungen von entsprechend funktionalisierten Silikonen anzulagern.

Neben diesen Methoden zur Synthese von Aziridinoverbindungen, finden sich in den folgenden Monographien sowie in den darin zitierten Literaturstellen eine Vielzahl von möglichen Synthesevarianten zum Aufbau und zur Derivatisierung oder

10 Modifizierung von Aziridinoverbindungen. Die bevorzugten Vertreter der Aziridinosilikone sowie nötigenfalls deren Vorstufen sind nach den dort beschriebenen Vorgehensweisen darstellbar, wobei einige dieser Methoden vom Fachmann sinnvoll anzupassen sind: R.C. Elderfield, „Heterocyclic Compounds“ Vol. 1., S. 61-77 Wiley 1950; Houben-Weyl „Methoden der Organischen Chemie“,

15 Bd. XI/2 S. 223-264, Thieme 1958; O.C. Dermer, G.E. Ham, „Ethylenimine and other Aziridines“, insbesondere S. 106-205 sowie S. 340-393, Academic Press 1969; Houben-Weyl „Methoden der Organischen Chemie“, Bd. E16c S. 370-667, Thieme 1992; Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th Ed. Vol. A3 S. 239-243.

20 Weiterhin sind Gegenstand der Erfindung härtbare Massen auf der Basis der erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinosilikone, insbesondere zweikomponentige Dentalmassen, wobei diese nach der Mischung der Komponenten, jeweils bezogen auf 100 Masseteile, enthalten:

25 (A) 30 bis 97, bevorzugt 40 bis 89, besonders bevorzugt 45 bis 80,5 Masseteile von mindestens einem N-Alkylaziridinosilikon mit Molmassen im Bereich von 500 bis 50.000 g / Mol und Aziridinoäquivalentmassen im Bereich von 250 bis 25.000 g / Äquivalent

30 (B) 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1,5 bis 3 Masseteile von Startersubstanzen, die geeignet sind, die Aushärtung der N-Alkylaziridinosilikone zu bewirken,

- 19 -

(C) 1 bis 35, bevorzugt 5 bis 25, besonders bevorzugt 8 bis 20 Masseteile von organischen Verdünnungsmitteln,

(D) 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 Masseteile von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, 5 Thixotropiemitteln, Fließverbesserern, polymeren Eindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen.

Die durch homogene Mischung der Katalysatorkomponente und der Basis- komponente erzeugte Zubereitung besitzt beispielsweise eine Verarbeitungszeit bei

10 Raumtemperatur zwischen 0,5 bis 10 Minuten und die so hergestellte Zubereitung härtet beispielsweise in einem Temperaturbereich von 23 bis 36° C innerhalb einer Zeitspanne von einer bis 20 Minuten zu einer elastisch deformierbaren Masse mit einer Shore A-Härte von mindestens 20 aus.

15 Im Falle von zweikomponentigen Massen werden die Bestandteile (A) bis (D) vor der Mischung auf die Basis- und die Katalysatorkomponente so aufgeteilt, dass der Bestandteil (A) vollständig in der Basiskomponente und der Bestandteil (B) vollständig in der Katalysatorkomponente enthalten ist. Die Bestandteile (C) und (D) können anteilig in den Komponenten vorliegen.

20 Die Anteile der einzelnen Bestandteile (A) bis (D) sind innerhalb der angegebenen Grenzen so einzustellen, dass eine günstige Verarbeitbarkeit hinsichtlich Mischungsverhältnis und Fließverhalten gewährleistet ist und die Kriterien für die gewünschte Verarbeitungszeit, die Aushärtungszeit und die mechanischen 25 Eigenschaften der ausgehärteten Masse eingehalten werden.

Das Mischungsverhältnis kann in einem weiten Bereich über die Zusammensetzung der beiden Komponenten eingestellt werden, wobei sich Mischungsverhältnisse von Katalysator- zu Basiskomponente von 1 : 1 bis 1 : 5 als besonders praktikabel 30 erwiesen haben.

- 20 -

Bestandteil (A) enthält die erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinosilikone. Die Verwendung von Gemischen von N-Alkylaziridinosilikonen mit unterschiedlichen Molmassen und Aziridinoäquivalentmassen ist möglich und wird zur Einstellung der Eigenschaften der Dentalmassen genutzt.

5

Als Startersubstanz gemäß Bestandteil (B) der gemischten Zubereitung kommen eine Reihe von Verbindungen in Betracht, wenn sie die Kriterien hinsichtlich Abbindegeschwindigkeit und resultierenden Elastomereigenschaften erfüllen.

10 So sind für die Verwendung in zweikomponentigen Abformmassen, die auf den vorstehend beschriebenen Polyetherderivaten beruhen, solche Startersubstanzen geeignet, die eine Aushärtung der gemischten Zubereitung in einem Zeitraum von 1 bis 20 Minuten zu einem elastischen Festkörper ermöglicht, wobei dieser Festkörper die Anforderungen an eine elastische Abformmasse gemäß DIN / EN 2482 erfüllt
15 und eine Shore A-Härte (DIN 53505) von mindestens 20 nach 24 Stunden Lagerzeit besitzt.

Als Starter gemäß Bestandteil (B) der Katalysatorkomponente können viele der bekannten Starter eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise verwendet man solche
20 Starter bzw. Startersysteme, die eine einfache Einstellung des Aushärtungsverlaufs zulassen, keine Nebenwirkungen erzeugen und die reproduzierbare Erreichung der erforderlichen Niveaus der mechanischen Eigenschaften ermöglichen.

In der DE-C-914 325 wird die Verwendung von Oxonium-, Ammonium- und
25 Sulfoniumsalzen als Startersubstanzen vorgeschlagen.

Eine zusammenfassende Darstellung der für die Aushärtung von N-Alkylaziridinoverbindungen verwendeten Startersubstanzen ist in O. C. DERMER, G. E. HAM, „Ethylenimine and other Aziridines“ Academic Press (1969) enthalten.

30

Als prinzipiell geeignete Polymerisationsauslöser haben sich demnach eine große Anzahl von Verbindungsklassen und Verbindungen erwiesen. In der praktischen

Anwendung der kationischen Polymerisation von Aziridinopolyethern ist es aber sehr schwierig, den gewünschten Abbindungsverlauf mit ausreichend langer Verarbeitungszeit und schneller Endaushärtung einzustellen. Dieses Ziel kann 5 durch die Verwendung von speziellen Trisalkylsulfoniumsalzen erreicht werden, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 110 429 beschrieben sind.

Unter Verwendung von speziellen Trisalkylsulfoniumsalzen sind die Kriterien der die Härtungsgeschwindigkeit und der Eigenschaften des elastischen Festkörpers prinzipiell erreichbar.

10

In der Patentanmeldung DE-100 18 918 werden Starter beschrieben, die der Katalysatorkomponente einen lediglich geringen Säuregrad verleihen und die eine gut einstellbare, relativ lange Verarbeitungszeit nach erfolgter Mischung von Basiskomponente und Katalysatorkomponente ermöglichen.

15

Startersysteme dieses Typs sind geeignet, die erfindungsgemäßen Basispasten in der notwendigen Geschwindigkeit auszuhärten. Durch ihre Verwendung sind die gewünschten Eigenschaften des elastischen Festkörpers erreichbar.

20

Die Patentanmeldung DE- 19942459 beschreibt Elastomermassen mit verbesserter Katalysatorkomponente, die sich durch eine erhöhte Dehnbarkeit auszeichnen. Gemäß dieser Erfindung werden Borsäurekomplexe als Starter eingesetzt. Diese Starter haben sich für die Aushärtung der N-Alkylaziridinopolyether gemäß vorliegender Erfindung besonders bewährt und werden mit Vorteilen gegenüber 25 anderen Startersystemen eingesetzt.

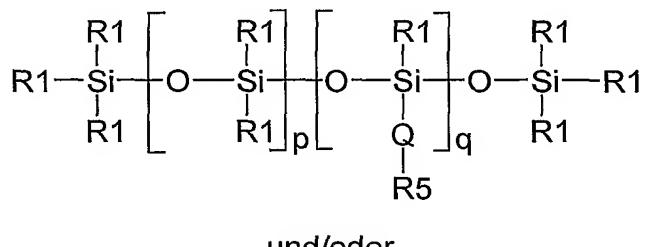
30

Als organisches Verdünnungsmittel entsprechend Bestandteil (C) werden Polyetherpolyole, wie Polypropylenglykole oder Mischpolyetherole mit Tetrahydrofuran- und/oder Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, Polyesterpolyole, wie Polycaprolactondiole und Polycaprolactontriole, Polycarbonatdiole, aliphatische Ester, Öle, Fette, Wachse, aliphatische Kohlenwasserstoffe, araliphatische Kohlenwasserstoffe sowie ein- oder mehrfunktionelle Ester von mehrwertigen

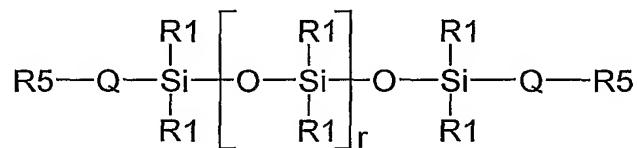
- 22 -

Säuren wie beispielsweise Phthalsäure oder Zitronensäure oder Ester oder Amide von Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren verwendet.

Weiterhin sind flüssige Organosiloxane, wie Polydimethylsiloxane unterschiedlicher Kettenlänge einsetzbar. Mit Vorteil einzusetzende Verbindungen gemäß diesem Bestandteil genügen den nachfolgenden allgemeinen Strukturen:



und/oder



10

wobei bedeuten:

Q = eine α, ω -radikalische Polyetherkette der Formel (3):



15 R5 = OH, OR1, O-C(O)-R1, O-C(O)-NHR1;

g = 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 7;

h = 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500, besonders bevorzugt 1 bis 200;

p = eine ganze Zahl von 1 bis 1000, bevorzugt 3 bis 500;

q = eine ganze Zahl von 1 bis 50, bevorzugt 3 bis 10;

20 r = eine ganze Zahl von 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500.

In Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren kann die Polydispersität der Polyetherblöcke 1,1 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10 betragen.

Der Polyetherblock kann ein Homopolymer, ein Copolymer oder auch ein Terpolymer sein. Die Mischpolymerisate können alternierend oder statistisch aufgebaut sein bzw. alternierende und statistische Mischpolyetherblöcke besitzen, die ggf. mit Homopolymer-Polyetherblöcken verbunden sind.

5

Bevorzugte Polyetherblöcke sind Polytetrahydrofuran, Polypropylenoxid, statistische Copolymeren aus Ethylenoxid und Tetrahydrofuran, aus Propylenoxid und Tetrahydrofuran, aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid und statistische Terpolymere aus Ethylenoxid,

10 Propylenoxid und Tetrahydrofuran.

Der Katalysatorkomponente wie auch der Basiskomponente werden Modifikatoren, entsprechend dem Bestandteil (D) zugesetzt.

15 Diese Modifikatoren sind meist feinteilige Füllstoffe, wie Alumosilikate, Fällungskieselsäuren, Quarzmehl, Wollastonit, Glimmermehl und Diatomeenerde, sowie Farbstoffe und Pigmente, deren Zusatz eine bessere Beurteilung der Mischgüte ermöglicht und die Verwechslungsgefahr vermindert, Thixotropiemitte, wie feindisperse Kieselsäuren und andere das Fließverhalten beeinflussende 20 Zusätze wie polymere Eindicker, weiterhin oberflächenaktive Substanzen zur Einstellung des Anfließverhaltens sowie Geruchsstoffe und Geschmacksstoffe.

25 Die erfindungsgemäßen Massen sind besonders geeignet als dentale Abformmassen, Bissregistriermassen, Modellmaterialien, provisorische Verschlussmassen, Materialien zur Herstellung von provisorischen Kronen und Brücken sowie Dubliermassen.

30 In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente können sie auch für das Verkleben von Substraten, für das Abdichten, das Beschichten und das Vergießen eingesetzt werden.

- 24 -

Dabei kann die Dosierung der beiden Komponenten nach Sicht, wie über Stranglängenvergleich, nach Gewicht, über vordosierte Packungseinheiten und nachfolgende Handanmischung, aus Doppelkammerkartuschen mit statischem Mischrohr oder mittels Volumendosieranlagen mit nachgeschaltetem statischem 5 oder dynamischem Mischer erfolgen.

Zur Erzielung optimaler Ergebnisse ist eine hohe Mischgüte erforderlich. Dagegen ist die Toleranz des Mischungsverhältnisses im allgemeinen relativ groß und kann beispielsweise bei einem vorgegebenen Verhältnis von Katalysatorkomponente zu

10 Basiskomponente von 1 : 5 den Bereich 0,75 bis 1,25 : 5 umfassen, ohne dass einsatzbeschränkende Eigenschaftsänderungen feststellbar sind.

Bei der zahnmedizinischen Abformung erweist sich das gute Anfließverhalten an den feuchten Zahn und das feuchte Zahnfleisch sowie die Unempfindlichkeit der 15 Präzision der Abformung gegenüber Speichel und Blut als großer Vorteil.

Es wurde gefunden, dass Abformmassen auf der Basis der erfindungsgemäßen Substanzen sich nicht mit Abformmassen oder Modellmaterialien auf der Basis von A-Silikonen und/oder Polyethern verbinden. Dies eröffnet die Möglichkeit, durch

20 Verwendung der erfindungsgemäßen Substanzen ein Situationsabformmaterial bereitzustellen, bei dem der ausgehärtete Abdruck mit einem A-Silikon ausgegossen werden kann, ohne vorher isoliert werden zu müssen.

Gegenstand der Erfindung sind auch Behältnisse und Mischvorrichtungen, 25 enthaltend die aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen hergestellten Massen, insbesondere Dentalmassen, wie Kartuschen, Beutel, Abformlöffel, statische und dynamische Mischer bzw. Mischgeräte.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne dass sie

30 durch diese beschränkt werden soll.

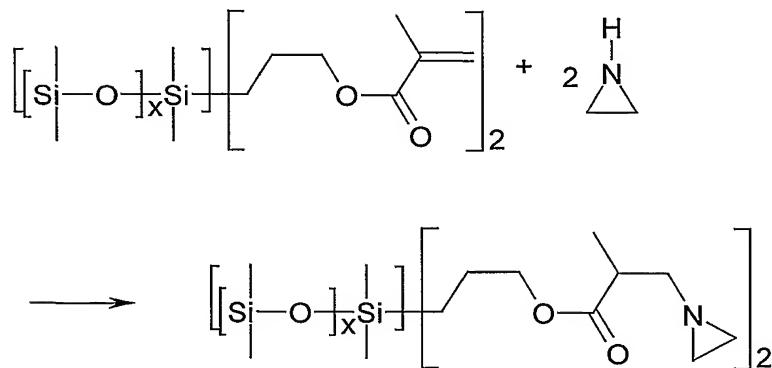
- 25 -

Beispiele:

Synthesebeispiel 1:

Darstellung eines Aziridinosilikons aus einem Methacrylat-terminierten Silikonöl

5

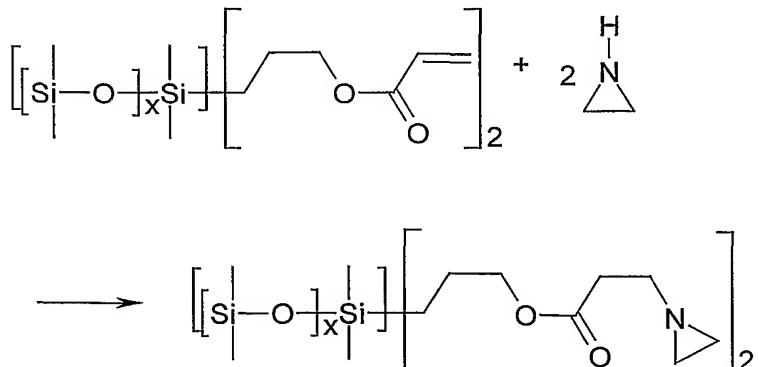


100 g eines Silikonöls DMS-R28 (Gelest) [$M = 5000$, 0,02 Mol] werden mit 50 ml Toluol sowie 3,44 g Aziridin (Ferak) [$M = 43,07$, 0,08 Mol] versetzt. Die Mischung wird auf 50° C erhitzt, nach fünf Stunden wird auf 100° C erhöht und solange bei 100° C gehalten, bis die Umsatzkontrolle mittels IR-Spektroskopie das Verschwinden der C=C-Doppelbindung anzeigt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung verbleiben 100 g eines klaren, farblosen Aziridinosilikons.

15

Synthesebeispiel 2:

Darstellung eines Aziridinosilikons aus einem Acrylat-terminierten Silikonöl

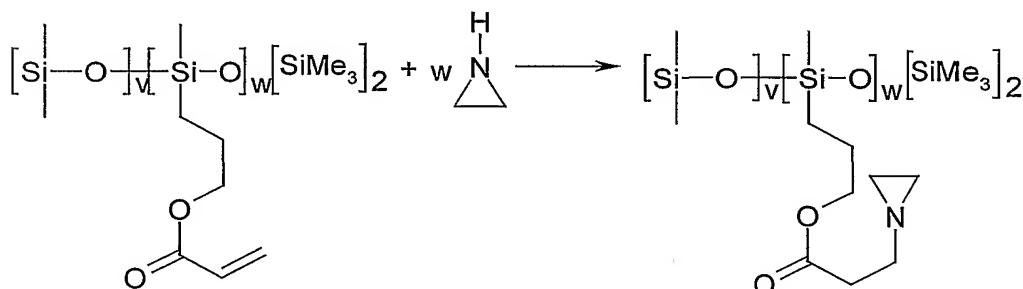


- 26 -

100 g eines Silikonöls DMS-U22 (Gelest) [$M = 1100$, 0,091 Mol] werden mit 50 ml Toluol versetzt. Bei 30° C tropft man 31,3 g Aziridin [$M = 43,07$, 0,73 Mol] zu. Die Mischung wird auf 50° C erhitzt, nach fünf Stunden wird auf 100° C erhöht und 5 solange bei 100° C gehalten, bis die Umsatzkontrolle mittels IR-Spektroskopie das Verschwinden der C=C-Doppelbindung anzeigt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung verbleiben 110 g eines klaren, farblosen Aziridinosilikons.

Synthesebeispiel 3:

10 Darstellung eines Aziridinosilikons aus einem Silikonöl mit seitenständigen Acrylatgruppen



15 100 g eines Silikonöls UMS-182 (Gelest) [$w = 0,18 * (v + w)$, 0,209 Mol Acrylatgruppen] werden mit 50 ml Toluol versetzt. Bei 30° C tropft man 18,01 g Aziridin [$M = 43,07$; 0,418 Mol] zu. Die Mischung wird auf 50° C erhitzt, nach fünf Stunden wird auf 100° C erhöht und solange bei 100° C gehalten, bis die Umsatzkontrolle mittels IR-Spektroskopie das Verschwinden der C=C-20 Doppelbindung anzeigt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung verbleiben 105 g eines klaren, farblosen Aziridinosilikons.

Herstellungsbeispiele Dentalmassen

Mit Hilfe von Laborknetern wurden die beschriebenen Katalysatorkomponenten K1 bis K3 im 100 g-Maßstab hergestellt. Die Herstellung der Basiskomponenten, die in
5 Tabelle 1 beschrieben sind, erfolgte im 500 g-Maßstab.

In Tabelle 2 sind die Mischungen zusammengestellt, die unter Verwendung der beschriebenen Katalysatorkomponenten und der in Tabelle 1 beschriebenen Basiskomponente im jeweils angegebenen Gewichtsverhältnis untersucht wurden.

10

Die Mischungen gemäß Tabelle 2 wurden durch Anspateln auf den Mischblock innerhalb von 30 Sekunden zubereitet und zur Bestimmung der in Tabelle 2 zusammengestellten Eigenschaften eingesetzt.

15

Herstellung der KatalysatorkomponentenKatalysatorkomponente K1

In einem Laborkneter wurden 44 g Acetyltributylcitrat (gemäß Bestandteil (C))
20 vorgelegt und 20 g β -(S-Lauryl-S-ethylsulfonium)butyronitrilfluoroborat (s. US-41 67 618, gemäß Bestandteil (B)) eingelöst. In diese Mischung wurden 12 g Diatomeenerde (gemäß Bestandteil (D)) und 24 g pyrogener Kieselsäure (HDK H 2000, Fa. Wacker, gemäß Bestandteil (D)) eingearbeitet.

25

Katalysatorkomponente K2

In einem Laborkneter wurden 61,1 g eines Poly(-ethylen, -propylen)glykols mit einer Molmasse von 3400 g / Mol vorgelegt und schrittweise 21 g einer hydrophobierten Fällungskieselsäure (Sipernat D 17, Fa. Degussa, gemäß Bestandteil (D)) zugegeben.

30

- 28 -

9,9 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (gemäß Bestandteil (B)) wurden in 5 g destilliertem Wasser gelöst und der pastenförmigen Mischung zugesetzt. Nach Homogenisierung erfolgte die Zugabe einer Paste bestehend aus 2 g Zinkoxid (gemäß Bestandteil (B)) und 1 g Poly(-ethylen, -propylen)glykol (gemäß Bestandteil 5 (C)) mit einer Molmasse von 3400 g/Mol. Die Paste wurde nach der letzten Zugabe noch eine Stunde geknetet.

Katalysatorkomponente K3

In einem Laborkneter wurden 19 g hydrophobierte Fällungskieselsäure (Sipernat D 10 17, Fa. Degussa, gemäß Bestandteil (D)) in 31 g eines Polypropylenoxid-diol (gemäß Bestandteil (C)) mit einer Molmasse von 2000 g / Mol eingearbeitet. Dieser pastenförmigen Mischung wurde die Lösung einer Komplexverbindung (gemäß Bestandteil (B), hergestellt aus 3,6 g Borsäure und 17 g Salicylalkohol, in 29,4 g 15 Polypropylenoxid-diol (gemäß Bestandteil (B)) zugegeben und die Paste eine Stunde geknetet.

- 29 -

Tabelle 1

Zusammensetzung der Basiskomponenten

Verbindung	Gemäß Bestandteil	B1	B2	B3	B4	B5
		Gew.-%				
Aziridinosilikon gemäß Synthesebeispiel 1	(A)	59,1	27,2	49,7	-	21,7
Aziridinosilikon gemäß Synthesebeispiel 2	(A)	-	33,7	-	31,7	14,7
Aziridinosilikon gemäß Synthesebeispiel 3	(A)	-	-	11,2	20,9	20,1
Dimethylsiloxan AK 50 mit einer Viskosität von 50 mPas	(C)	3,9	6,8	3,10	5,70	5,50
Dimethylsiloxan AK 5000 mit einer Viskosität von 5000 mPas	(C)	6,3	9,9	-	-	6,0
Quarzpulver (Silbond TST 600, Frechen)	(D)	-	-	25,3	40,0	32,0
Diatomeenerde	(D)	30,7	21,7	10,7	-	-
Silikon-Polyether-Blockpolymer (Silwet L 7280)	(C)	-	0,7	-	1,7	-

Die erfindungsgemäßen Basiskomponenten gemäß Tabelle 1 zeichneten sich

5 durch eine sehr gute Lagerbeständigkeit aus.

So ließen sich die bei 36° C über einen Zeitraum von 9 Monaten eingelagerten

Proben noch einwandfrei mit den angegebenen Katalysatorkomponenten verarbeiten und ergaben mechanische Kennwerte des Elastomerfestkörpers, die

10 um weniger als 15 % von den Werten abwichen, die zu Beginn der Einlagerung gemessen wurden.

- 30 -

Tabelle 2

Erfindungsgemäße Elastomermassen unter Verwendung der Katalysatorkomponenten 1 bis 3 und von Basiskomponenten gemäß Tabelle 1 sowie ermittelte Eigenschaften

5

	Verwendungsbeispiele Nr.					
	1	2	3	4	5	6
Katalysatorkomponente (K)	K2	K3	K2	K1	K2	K3
Basiskomponente (B)	B1	B2	B3	B4	B5	B1
Mischungsverhältnis (nach Gewicht) (K) : (B)	1 : 4,7	1 : 5,0	1 : 5,0	1 : 4,3	1 : 5,1	1 : 5,0
Verarbeitungszeit bei 23°C ^{a)} [Minuten]	1,7	1,0	1,5	2,1	1,7	1,2
Aushärtungsende bei 23°C ^{b)} [Minuten]	5,3	3,7	3,9	7,0	5,5	4,1
Reißdehnung [%] ^{a)}	72	112	79	62	51	100
Reißfestigkeit [MPa] ^{a)}	0,82	0,75	0,92	0,69	0,87	1,03
Shore A-Härte nach 24 h gemäß DIN 53505	42	39	47	49	52	43

a) gemäß DIN / EN 4823

b) Als Aushärtungsende wird der Zeitpunkt definiert, bei dem ein elastischer Festkörper vorliegt, der keine Oberflächenklebrigkeit besitzt

10

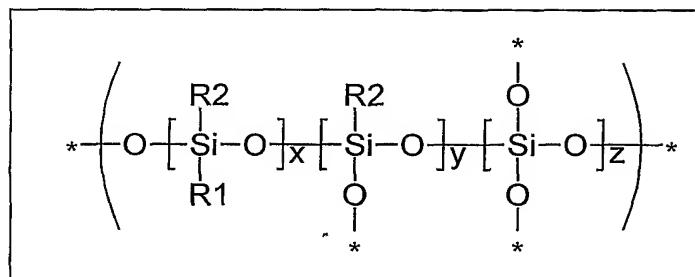
Alle Mischungen der erfindungsgemäßen Verwendungsbeispiele 1 bis 6 (Tabelle 2) erfüllten die Anforderungen an eine elastische Abformmasse nach DIN / EN 2482 und führten zu Formkörpern, die nach einer Lagerzeit bei Raumtemperatur von 24 Stunden eine Shore A-Härte (s. Tabelle 2) deutlich über 20 besaßen.

15

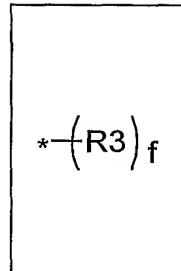
- 31 -

Patentansprüche

1. N-Alkylaziridinosilikone der Formel:



(1.1)



(1.2)

(1)

5

wobei:

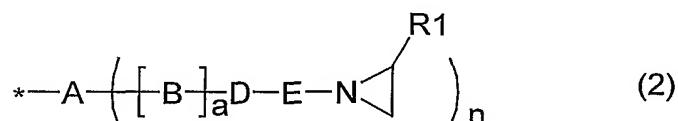
R1 = H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkinyl, C₇-C₁₅-Alkaryl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl bedeutet und diese Reste teilweise, ganz oder gemischt mit Cl oder F substituiert sein können und/oder 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten können,

10

R2 = ein Rest aus der Auswahl R1 und/oder R4 bedeutet, und

R3 = SiR₁₃ oder SiR₁₂R4,

mit R4 =



(2)

15

und

A = ein (n+1)-fach radikalischer gesättigter, ungesättigter oder aromatischer, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten kann und 1 bis 18 Kohlenstoffatome umfasst,

20

B = ausgewählt aus der Gruppe O, S, NR1,

D = ausgewählt aus der Gruppe C(O)O, C(O)NR1, C(O), C(O)C(O), C(O)(CH₂)_m(C(O), C(S)NR1, CH₂,

- 32 -

E = ein 2-fach radikalischer gesättigter oder ungesättigter, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten kann und 0 bis 18 Kohlenstoffatome umfasst,

5 a = 0 oder 1,

f = eine ganze Zahl von 2 bis 1000,

n, m = eine ganze Zahl von 1 bis 10,

sowie

10 x, y, z jeweils entweder 0 oder ganze Zahlen darstellen, deren Summe zwischen 1 und 10.000 liegen soll,

15 mit den Einschränkungen, dass, wenn x größer 0 ist, y oder z kleiner oder gleich x sind, bevorzugt kleiner oder gleich 0,05 mal x und besonders bevorzugt 0,02 mal x sein soll.

2. Härtbare Massen auf der Basis von N-Alkylaziridinosilikonen gemäß Anspruch 1, wobei diese nach der Mischung der Komponenten, jeweils bezogen auf 100 Masseteile, enthalten:

20

(A) 30 bis 97 Masseteile von mindestens einem N-Alkylaziridinoblockcopolymer mit Molmassen im Bereich von 500 bis 50.000 g / Mol und Aziridinoäquivalentmassen im Bereich von 250 bis 25.000 g / Äquivalent,

25

(B) 1 bis 10 Masseteile von Startersubstanzen, die geeignet sind, die Aushärtung der N-Alkylaziridinoblockcopolymere zu bewirken,

(C) 1 bis 35 Masseteile von organischen Verdünnungsmitteln,

(D) 1 bis 50 Masseteile von Modifikatoren.

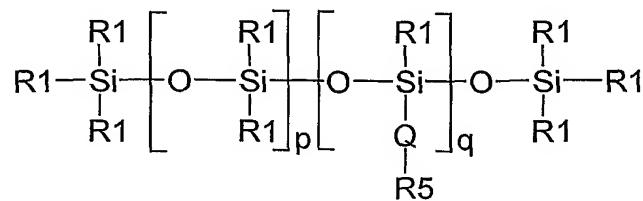
- 33 -

3. Zweikomponentige Dentalmassen, enthaltend N-Alkylaziridinosilikone gemäß Anspruch 1, bestehend aus einer Basiskomponente und einer Katalysatorkomponente gemäß Anspruch 1, wobei die durch homogene Mischung der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente erzeugte Zubereitung eine Verarbeitungszeit bei Raumtemperatur zwischen 0,5 bis 10 Minuten besitzt und die Zubereitung in einem Temperaturbereich von 23 bis 36° C innerhalb einer Zeitspanne von einer bis 20 Minuten zu einer elastisch deformierbaren Masse mit einer Shore A-Härte von mindestens 20 aushärtet.

10 4. Massen nach einem der Ansprüche 2 oder 3, wobei sie als Bestandteil (A) N-Alkylaziridinosilikone mit mindestens einer und bis zu 10 N-Alkylaziridinogruppen pro Molekül enthalten und wobei die N-Alkylaziridinosilikone Molmassen im Bereich von 500 bis 50.000 g/Mol aufweisen.

15 5. Massen nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei diese N-Alkylaziridinosilikone enthalten, die stark unterschiedliche Aziridinoäquivalentmassen besitzen.

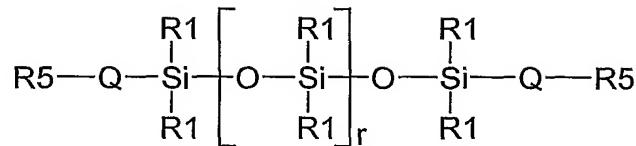
20 6. Massen gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei diese als Bestandteil (C) Organopolysiloxane mit Polyalkylenoxidblöcken enthalten, die folgenden Formeln folgen:



25

und/oder

- 34 -



wobei bedeuten:

Q = eine α, ω -radikalische Polyetherkette der Formel (3):

5

$-\text{[O-C}_g\text{H}_{2g}\text{]}_h-$ (3);

R5 = OH, OR1, O-C(O)-R1, O-C(O)-NHR1;

g = 2 bis 20;

h = 1 bis 1000;

10 p: eine ganze Zahl von 1 bis 1000;

q: eine ganze Zahl von 1 bis 50;

r: eine ganze Zahl von 1 bis 1000.

15

7. Zweikomponentige Dentalmasse nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei als Starter Trisalkylsulfoniumsalze verwendet werden.

20 8. Zweikomponentige Dentalmasse nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei als Starter Brönsted-Säuren verwendet werden, deren Acidität durch Antacida gemindert wurde.

9. Zweikomponentige Dentalmasse nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei die Katalysatorkomponente mindestens einen Borsäurekomplex enthält.

25 10. Verwendung der N-Alkylaziridinosilikone gemäß Anspruch 1 für die Herstellung von härtbaren Massen.

11. Verwendung der N-Alkylaziridinosilikone gemäß Anspruch 1 für die Herstellung von Dentalmassen.

- 35 -

12. Verwendung der Massen nach einem der Ansprüche 2 bis 9 zum Verkleben, Beschichten oder Vergießen von Substraten sowie im Dentalbereich, insbesondere als dentale Abformmassen, Bissregistriermassen, Modellmaterialien, provisorische Verschlussmassen, Materialien zur Herstellung von provisorischen Kronen und Brücken sowie Dubliermassen.
- 5
13. Behältnis, enthaltend mindestens eine Masse nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G77/388 C08L83/08 A61K6/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08G C08L A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 237 (C-305), 24 September 1985 (1985-09-24) & JP 60 094486 A (DAINIPPON INSATSU KK; OTHERS: 01), 27 May 1985 (1985-05-27) abstract	1
X	& DATABASE WPI/DERWENT 'Online' An 1985-163004, abstract ---	1
P, A	WO 00 47165 A (ENGELBRECHT JUERGEN ; S & C POLYMER SILICON UND COMP (DE)) 17 August 2000 (2000-08-17) claims 1,8,12 --- -/-	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 August 2001

24/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/EP 01/06140

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 159 600 A (NATHANIEL L. WATKINS JR.) 1 December 1964 (1964-12-01) claim 1 column 1, line 52 - line 62 column 3, line 27 -column 4, line 2 -----	1
A	EP 0 982 041 A (MEDTRONIC AVE INC) 1 March 2000 (2000-03-01) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ional Application No

PCT/EP 01/06140

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 60094486	A	27-05-1985		JP 1036876 B		02-08-1989
				JP 1551614 C		23-03-1990
WO 0047165	A	17-08-2000		DE 19921948 A		10-08-2000
				AU 2908900 A		29-08-2000
				AU 3279200 A		29-08-2000
				DE 19934117 A		10-08-2000
				WO 0047164 A		17-08-2000
				AU 3818400 A		23-10-2000
				DE 19934116 A		19-10-2000
				WO 0059451 A		12-10-2000
US 3159600	A	01-12-1964		NONE		
EP 0982041	A	01-03-2000		US 6248127 B		19-06-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In **tionales Aktenzeichen**
PCT/EP 01/06140

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/388 C08L83/08 A61K6/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08L A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 237 (C-305), 24. September 1985 (1985-09-24) & JP 60 094486 A (DAINIPPON INSATSU KK; OTHERS: 01), 27. Mai 1985 (1985-05-27) Zusammenfassung & DATABASE WPI/DERWENT 'Online! An 1985-163004, Zusammenfassung ----	1
X	-----	1
P, A	WO 00 47165 A (ENGELBRECHT JUERGEN ; S & C POLYMER SILICON UND COMP (DE)) 17. August 2000 (2000-08-17) Ansprüche 1,8,12 ----- -/-	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. August 2001

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

24/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 81 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06140

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 159 600 A (NATHANIEL L. WATKINS JR.) 1. Dezember 1964 (1964-12-01) Anspruch 1 Spalte 1, Zeile 52 – Zeile 62 Spalte 3, Zeile 27 – Spalte 4, Zeile 2 -----	1
A	EP 0 982 041 A (MEDTRONIC AVE INC) 1. März 2000 (2000-03-01) Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06140

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 60094486	A	27-05-1985		JP 1036876 B		02-08-1989
				JP 1551614 C		23-03-1990
WO 0047165	A	17-08-2000		DE 19921948 A		10-08-2000
				AU 2908900 A		29-08-2000
				AU 3279200 A		29-08-2000
				DE 19934117 A		10-08-2000
				WO 0047164 A		17-08-2000
				AU 3818400 A		23-10-2000
				DE 19934116 A		19-10-2000
				WO 0059451 A		12-10-2000
US 3159600	A	01-12-1964		KEINE		
EP 0982041	A	01-03-2000		US 6248127 B		19-06-2001